

Academic Program [Poster] | 03. Physical Chemistry -Structure- : Poster

📅 Thu. Mar 27, 2025 10:00 AM - 11:30 AM JST | Thu. Mar 27, 2025 1:00 AM - 2:30 AM UTC 🏛️ Poster
Site B(Hall, Shin-KansaiDaigaku-Kaikan North Bldg. [1F])

[[PB]-2am] 03. Physical Chemistry -Structure-

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2am-01]

Study on the formation of water molecule-added organic ions in an electron emission ionization ion mobility spectrometer for breath analysis

○Takee Takeuchi¹, Sayaka Shinomoto¹, Yukari Nakai¹, Masako Iwamatsu¹ (1. The University of Osaka)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2am-02]

Charge Effects of Side Groups on Intermolecular Dynamics of Aromatics in Aqueous Solutions

○Masako Shimizu¹, Hideaki Shirota¹ (1. Chiba University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-2am-03]

The Effect of Metal Ions on Micelle Formation of Alkylcarboxylic Acids

○Kumiko Miki¹ (1. Nihon University)

呼吸分析のための大気中電子放出イオン化イオン移動度スペクトロメーターにおける水分子付加有機イオンの生成過程に関する研究

(阪大院工¹) ○竹内 孝江¹・篠本 さやか¹・中井 由香里¹・岩松 雅子¹

Study on the Formation of Water Molecule-Added Organic Ions in Ambient Electron Emission Ionization Ion Mobility Spectrometer for Breath Analysis (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Takae Tekeuchi,¹ Sayaka Shinomoto,¹ Yukari Nakai,¹ Masako Iwamatsu¹

Ambient Ion Mobility Spectrometry (IMS) is a promising method in breath analysis because IMS spectrometers can be portable and detect a mixture of volatile organic compounds simultaneously in tens of milliseconds with high sensitivity. Due to sampling in air, sample ions often form water molecule-added cluster ions, making analysis difficult. In order to predict IMS spectra theoretically, optimized geometries and Gibbs free energies of all possible ions to be produced were calculated with DFT at the M06-2X/6-31++G(d,p) level using Gaussian 16 and GRRM 14 programs. Collision Cross Sections (CCS) of all possible ions were calculated in the classical trajectory method using MOBCAL2019 program. Calculated CCS and drift times (T_d) were consistent with experimental values. The consecutive reactions took place in ambient air. The major ion O_2^{+} was formed by an electron attachment reaction.

Keywords : *Ion Mobility Spectrometry; Collision Cross Section; Atmospheric Electron Emission Ionization; Ambient Ionization Mass Spectrometry; Breath Analysis*

大気圧イオン移動度スペクトロメトリー(IMS)は、可搬型で数十ミリ秒の短時間で揮発性有機化合物の混合物を高感度で検出できるため、呼吸分析において有望な手法である。しかし、大気中サンプリングにおいて試料イオンは水分子を付加したクラスターイオンを形成することが多く、それが解析を困難にしている。

本研究では、疾患犬の呼吸の SPME-GCMS 分析結果を健常犬と比較することにより、疾患マーカー候補物質の初期情報を取得し、その大気中電子放出イオン化マスペクトルを電子放出素子¹と Waters Quattro Micro タンデム質量分析計を用いて測定し、大気中電子放出イオン化によって生成したイオンの初期構造を得た。すべての生成イオンコンフォーマーの最適化構造とギブス自由エネルギー、電荷分布を Gaussian 16 と GRRM 14 プログラムを用いて M06-2X/6-31++G(d,p)レベルの DFT により計算した。さらにそれらのイオンの衝突断面積(CCS)を MOBCAL2019 プログラム、トラジェクトリー法(TM)によって計算した。CCS とドリフト時間(T_d)の計算値は、実験値とよい一致を示した。酢酸などの陰イオン IMS では主要なイオンは酢酸などの分子への O_2^+ 付加および $O_2^+(H_2O)_n$ 付加反応、陽イオン IMS では対象分子への $H^+(H_2O)_n$ 付加反応等によって形成されていることが分かった。

本研究は、NEDO 助成事業 (JPNP19005) において行われた。共同研究開発者であるシャープ株式会社 岩松 正博士、株式会社ダイナコム 藤宮 仁氏、理化学研究所放射光科学研究センター 瀬戸 康雄博士、鳥取大学農学部 村端 悠介准教授に感謝する。

1) T. Iwamatsu, A. Tsutsui, H. Yamaji, *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114*, 053511.

水溶液中における芳香族化合物の分子間ダイナミクスに与える置換基の電荷の影響

(千葉大院理) ○清水 柁子・城田 秀明

Charge Effects of Side Groups on Intermolecular Dynamics of Aromatics in Aqueous Solutions
(Department of Chemistry, Chiba University) ○Masako Shimizu, Hideaki Shirota

In this study, we have investigated the charge effects of the side group of aromatics on the intermolecular dynamics in aqueous solutions by means of femtosecond Raman-induced Kerr effect spectroscopy¹⁾. We measured 0.5–9.0 M aqueous solutions of 4-methylpyridine (MPy), neat MPy (10.0 M), 0.5–2.0 M aqueous solutions of aniline hydrochloride (AnHCl), and neat water at 298 K.

The first moment (M_1) values of the difference low-frequency spectra below 250 cm^{-1} between the solutions and neat water coming from intermolecular vibrations were 56.7 cm^{-1} in 1.0 M aqueous solution of MPy and 67.7 cm^{-1} in that of AnHCl. M_1 discussed here was obtained from the spectra subtracted the contribution of intramolecular vibrational band. M_1 of 0.5 and 2.0 M aqueous solutions of AnHCl were also higher in frequency than those of MPy, and the difference in M_1 between the aqueous solutions of charged and neutral aromatics did not much depend on the concentration. A similar charge effect was also observed in aqueous solutions of imidazole and imidazole hydrochloride²⁾. A stronger hydrogen bonding interaction between water and aromatics with charged side group than neutral group likely also affect the librational motion.

Keywords : Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy, Low-Frequency Spectrum, Intermolecular Vibration, Aromatic, Aqueous Solution

本研究では芳香族化合物の置換基の電荷が水溶液中における分子間ダイナミクスに与える影響をフェムト秒ラマン誘起カー効果分光で検討した¹⁾。具体的には 0.5–9.0 M の 4-メチルピリジン (MPy) 水溶液および液体 MPy (10.0 M)、0.5–2.0 M のアニリン塩酸塩 (AnHCl) 水溶液と純水について 298 K で測定を行った。

分子間振動が現れる 250 cm^{-1} 以下の低振動数領域における各水溶液と水の差スペクトルの一次モーメント (M_1) の値は 1.0 M の MPy 水溶液では 56.7 cm^{-1} 、1.0 M の AnHCl 水溶液では 67.7 cm^{-1} となった。ここでの M_1 は分子内振動バンドの寄与が除かれている。また、0.5 M と 2.0 M でも AnHCl 水溶液の M_1 の方が MPy 水溶液のものより高振動数側であり、その差は濃度にあまり依存しなかった。以前に芳香環自体の電荷の影響を調べるためにイミダゾールとイミダゾール塩酸塩の水溶液で実験を行い、今回の結果と同様の電荷の効果が観測された²⁾。水との水素結合が置換基に電荷を有する芳香族化合物でも、中性のものより強まることで回転的なライブラレーションが速くなったと考えられる。

1) H. Shirota, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14262–14275.

2) M. Shimizu & H. Shirota, *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 4309–4323.

アルキルカルボン酸塩のミセル形成に及ぼす金属イオンの影響

(日大生産工) ○三木 久美子

The Effect of Metal Ions on Micelle Formation of Alkylcarboxylic Acids
(College of Industrial Technology, Nihon University ○Kumiko Miki)

In dilute aqueous solutions of sodium alkyl carboxylates with long-chain alkyl groups, micelles form when the critical micelle concentration (cmc) is exceeded. In sodium dodecanoate solution, a bending point was observed in the relationship between volumetric molar concentration c and electrolytic conductivity κ , confirming micelle formation, and the concentration at this bending point was used as cmc. From the analysis of the conductivity data, the number of micelle associations and the degree of ionization were estimated.

we measured and analyzed the κ of mixed solutions of dodecanoate solutions of various concentrations with alkali metal ions. The cmc of the mixed solution shifts toward the lower concentration side, but the addition of cations of the same species as the dodecanoate does not affect the micelles formed by the dodecanoate. When lithium chloride solution is added to sodium dodecanoate solution, sodium ions bound as micelles are not replaced by lithium ions, suggesting that lithium ions do not directly destroy micelles but rather prevent micelle formation by shifting the equilibrium in solution.

Keywords : *Micelle; Alkylcarboxylic Acids ; Metal Ions*

長鎖アルキル基をもつアルキルカルボン酸ナトリウムの希薄水溶液においては、臨界ミセル濃度 (cmc) 以上になるとミセルを形成する。ドデカン酸ナトリウム水溶液では容量モル濃度 c と電解伝導率 κ の関係に屈曲点が認められたことからミセル形成が確認でき、この屈曲点の濃度を cmc とした。cmc 前は、単量体イオンのみが存在する状態、cmc 後は、ドデカン酸ナトリウムのミセルと単量体のドデカン酸イオンおよびナトリウムイオンが平衡状態にあると考えられる。この電導度データの解析から、ミセルの会合数ならびに電離度を見積もった。

さらに、種々の濃度のドデカン酸塩水溶液にアルカリ金属イオンを添加した混合溶液の κ を測定し、解析を行った。混合溶液の cmc は低濃度側にシフトするが、ドデカン酸塩と同種のカチオンを添加しても、ドデカン酸塩が形成するミセルには影響を与えない。ドデカン酸ナトリウム水溶液に塩化リチウム水溶液を加えたとき、ミセルとして結合しているナトリウムイオンはリチウムイオンと入れ替わることはなく、リチウムイオンは直接ミセルを壊すのではなく、溶液中の平衡をずらすことによりミセル形成を妨げると考えられる。